

特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 12 MAY 2005

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8939	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/10219	国際出願日 (日.月.年) 11.08.2003	優先日 (日.月.年)
国際特許分類(IPC) Int.Cl. ⁷ C09D11/00		
出願人(氏名又は名称) 大日本インキ化学工業株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 5 ページである。

- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 17.12.2004	国際予備審査報告を作成した日 13.04.2005	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 山田 泰之 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 8720

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

- ☒ 明細書 第 1, 5-36 ページ、出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 2-4 ページ、31.03.2005 付の書簡と共に提出されたもの
- ☒ 請求の範囲 第 3-9 項、出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 1, 2 項、31.03.2005 付の書簡と共に提出されたもの
- ☒ 図面 第 1-3 ページ、出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、_____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、_____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第 12 条 (PCT 35 条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-9	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-9	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-9	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT 規則 70.7)

- 文献 1 : JP 8-188733 A (東洋インキ製造株式会社) 1996.07.23
文献 2 : JP 6-240191 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1994.08.30
文献 3 : JP 8-269374 A (セイコーエプソン株式会社) 1996.10.15
文献 4 : JP 9-263722 A (日立マクセル株式会社) 1997.10.07
文献 5 : JP 2001-192589 A (株式会社リコー) 2001.07.17
文献 6 : JP 2002-241651 A (キャノン株式会社) 2002.08.28
文献 7 : US 2002/17279 A1 (Yamazaki et al.) 2002.02.14

特に文献 1 には、界面活性剤と共に各材料を混練する工程は記載されているが、文献 1~7 には、本発明中の (1) ~ (4) の材料を混練する第 1 工程が記載も示唆もされていない。

複雑となり、安定した量産に適していない。また留去しきれなかった溶剤がインクジェット記録用水性インク中に残留した場合は、溶剤臭やインクジェット記録用水性インク中の分散粒子の凝集を引き起こすため、より量産効率に優れた分散安定性の良い水性顔料分散液の製造方法が求められていた。

- 5 このような製造方法として例えば、水溶性樹脂とアルカリ成分を水に溶解した水溶液を作成し、これに顔料を加えて充分攪拌した後、さらに分散効率の高い高速のサンドミルなどを用いて分散させて水性顔料分散液を得る方法が提案されている（例えば特開2001-262038号公報（第234頁）参照）。

- 10 しかし、サンドミルを用いて水性顔料分散液を製造する工程は、通常顔料等の固形分比率の小さい低粘度の被分散液を用いて行われる。そのため、顔料に強力なシエアがかかりにくく、顔料の粗大粒子を粉碎するのに多くの時間がかかる。

- 15 また、この様にして得られた水性顔料分散液には、分散後にも相当量の粒径1 μm 以上の粗大粒子が含まれている。そして、このままではインクジェットの吐出安定性が確保できないので、さらに遠心分離、濾過などによってこの粗大粒子を除去する工程が必要であり、さらなる製造効率の低下と収率の低下という問題があった。

- 20 またサンドミルと同様ビーズを用いるペイントシェーカーを使用した製造方法により、出願人は前記特許公報1に記載されている樹脂組成で重量平均分子量7200の樹脂を用いて、カーボンブラックを分散させた水性顔料分散液を製造した（例えば2002-256201号公報（特許請求の範囲、実施例）参照）。
- 25 この水性顔料分散液の製造方法によると、微細な分散粒径を有する、分散安定性に優れたインクジェット記録用水性インクを製造でき、インク吐出性も良好であった。しかし、この本製造方法は、一般的に分散の困難なアゾ顔料やキナクリドン顔料に対して適用すると、カーボンブラックほどは良好な分散性が得られない。
- 30 また、小規模生産のための方法であるため水性顔料分散液の量産を効率的に行うことができなかった。

これに対して、分散工程に先立ち、樹脂と顔料との混合物、又は、樹脂、水、水溶性有機溶剤からなる水性樹脂溶液と顔料との混合物を、予めロールで練肉することも行われている。二本ロールにおいては、上記混合物を混練して顔料を含

む固形チップを製造し、該固形チップに主に水と水溶性有機溶剤を添加してハイスピードミキサー、ホモジナイザー等で分散させて水性顔料分散液を得る方法が行われている（例えば特開平6-157954号公報（第2、3、5、6頁）、特開2000-80299号公報（第2、3頁）参照）。

- 5 また樹脂溶液の製造を容易にするために有機アミンを添加することも行われている（例えば特開2001-81390号公報（第5頁）参照。）。

例えば特開平10-88042号公報に記載の樹脂組成を有する重量平均分子量50000のスチレンアクリル系樹脂を用いて、二本ロールによる混練を経て水性顔料分散液が製造されている。

- 10 このような方法を用いると、確かに顔料はロール間でシエアを受けて細かく粉碎されるものの、練肉はあくまで開放系で行われるため、練肉中に水、水溶性有機溶剤が蒸発して最終的には固形分比率の高い固形のチップ状となる。そのため、これに続く分散工程で、さらに水、水溶性有機溶剤を添加して固形チップの粉碎、溶解と顔料の分散を行わなければならない。

- 15 したがって、ロールで練肉する操作に続く、分散工程に負担がかかり、分散時間が長時間化したり、また、たとえ長時間の分散を行ったとしても、粗大粒子が残存する可能性があった。また、ロールで練肉した後の固形チップは顔料の表面が樹脂被覆されていても、このように該固形チップを粉碎、溶解する分散工程を経るため、水性顔料分散液製造後の顔料表面の樹脂被覆が必ずしも十分でないこと
20 とがあった。

- さらに、二本ロールを用いた練肉においては、練肉中に練肉物がロール間でシート状になり、かつロールから脱離しないことが必要とされる。このため顔料、樹脂、水、水溶性有機溶媒等の配合比率や、使用樹脂の熱特性によっては着色混練物がうまくまとまらないなどの問題が生じ、使用原料とその配合に制約が課せ
25 られる可能性があった。

発明の開示

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、本発明の目的は、微小粒径顔料が安定に分散し、それが長期保存においても維持されるインクジェット記録用水性

顔料分散液の製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、分散時間などの製造に要する時間が短く、製造効率が高いインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法を提供することにある。

- 5 本発明者らは下記の特定制造を有する固形樹脂、顔料、湿潤剤、及び塩基性化合物の4成分を大きなせん断力で混練して固形の着色混練物を製造し、その後、該着色混練物を水性媒体中に分散させることにより、上記本発明の目的を達成し得ることを見出した。本発明はこの新しい技術的知見に基づいて完成された。

- すなわち本発明は(1) 50～90質量%のスチレン系モノマー単位と、アクリル酸モノマー単位及びメタクリル酸モノマー単位から選ばれる少なくとも1種の単位と、50～300の酸価、及び5000～40000の質量平均分子量を有するスチレンアクリル系樹脂、(2) 顔料、(3) 湿潤剤、及び(4) 塩基性化合物を混練して固形の着色混練物を製造する第1工程と、前記固形の着色混練物を水または水と湿潤剤からなる水性媒体中に分散させる第2工程とを有することを特徴とするインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法を提供する。
- 10 15

さらにまた本発明は前記製造方法を用いて製造されたインクジェット記録用水性インクのための水性顔料分散液を更に水性媒体で希釈し、必要に応じて各種添加剤を添加することにより得られるインクジェット記録用水性インクを提供する。

- 20 本発明の製造方法によれば、第1工程においてスチレンアクリル系樹脂、顔料、湿潤剤及び塩基性化合物の4成分を大きなせん断力で混練を行うため、顔料が微粉へと解砕され、同時に塩基性化合物の存在で水分散性を付与されたスチレンアクリル系樹脂が微細化された顔料表面に効率的に吸着され、顔料表面が被覆される。特に本発明において使用するスチレンアクリル系樹脂は、50～90質量%もの高濃度のスチレン系モノマー単位を含むため、疎水性の顔料表面に対する吸着が良好であり、該樹脂による顔料のカプセル化が進行しやすい。この結果、第2工程においてカプセル化された顔料粒子が水性媒体中へ速やかに分散する。このようにして製造された水性顔料分散液を更に水性媒体で希釈し、必要に応じて各種添加剤を添加することにより、顔料粒子の粒径が非常に小さく分散安
- 25

請 求 の 範 囲

1. (補正後) (1) 50～90質量%のスチレン系モノマー単位と、アクリル酸モノマー単位及びメタクリル酸モノマー単位から選ばれる少なくとも1種の単位と、50～300の酸価、及び5000～40000の質量平均分子量を有するスチレンアクリル系樹脂、(2) 顔料、(3) 塩基性化合物、及び(4) 湿潤剤を混練して固形の着色混練物を製造する第1工程と、前記固形の着色混練物を水または水と湿潤剤からなる水性媒体中に分散させる第2工程を有することを特徴とするインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。
2. (補正後) 前記(2) 顔料がアゾ系黄色顔料、キナクリドン系赤色顔料、フタロシアニン系藍色顔料、及びカーボンブラック系黒色顔料から成る群から選ばれる少なくとも一種の顔料である請求項1に記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。
3. 前記第1工程における(1) スチレンアクリル系樹脂、(2) 顔料、及び(4) 湿潤剤の質量割合が、(1) 10～100部、(2) 100部、及び(4) 20～100部である請求項2に記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。
4. プラネタリー型混練装置を用いて前記第1工程における混練を行う請求項1～3のいずれか一つに記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。
5. 前記第1工程の混練温度が前記(1) スチレンアクリル系樹脂のガラス転移温度以下である請求項4に記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。
6. 前記(3) 塩基性化合物がアルカリ金属水酸化物であり、前記(4) 湿潤

剤が 170℃以上の沸点を有する多価アルコールである請求項 1～3 のいずれか一つに記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。

7. 前記 (3) 塩基性化合物の配合量が、前記 (1) スチレンアクリル系樹脂
5 の全カルボキシル基を中和する量の 0.8～1.2 倍に相当する量である請求項 1～3 のいずれか一つに記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。

8. 請求項 1～3 のいずれか一つに記載の製造方法によって製造される水性顔
10 料分散液を主成分として含むインクジェット記録用水性インク。

9. サーマルジェット方式のインクジェット記録に用いられる請求項 8 に記載のインクジェット記録用水性インク。